



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : **0 322 658 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
07.08.91 Patentblatt 91/32

51 Int. Cl.⁵ : **B41N 3/08**

21 Anmeldenummer : **88120958.9**

22 Anmeldetag : **15.12.88**

54 Befeuchtungslösung für den Offsetdruck.

30 Priorität : **24.12.87 DE 3744121**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
05.07.89 Patentblatt 89/27

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
07.08.91 Patentblatt 91/32

84 Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

56 Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 220 662
US-A- 3 780 127
US-A- 4 374 036

73 Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder : **Lauke, Harald, Dr.**
D 3,2
W-6800 Mannheim 1 (DE)
Erfinder : **Schuermann, Gregor, Dr.**
Werderstrasse 40
W-6900 Heidelberg (DE)

EP 0 322 658 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Befeuchtungslösung zur Verhinderung der Farbannahme von Nichtbildstellen während des Offset-Druckvorganges und zur weitgehenden Verminderung von Störungen durch Frem-

5 dionen. Offsetdruckplatten bestehen im allgemeinen aus einem Schichträger, auf dem eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht aufgebracht ist, mit deren Hilfe von einer Vorlage ein Bild auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach der Herstellung der Druckform trägt der Schichträger die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und bildet zugleich an den bildfreien Stellen den wasserführenden Bildhintergrund (Nichtbildstellen).

10 Man verlangt daher von einem Schichträger, der für lichtempfindliches Material zum Herstellen einer Druckplatte geeignet sein soll, einerseits, daß die aus der Kopierschicht des Materials entwickelten druckenden Bildstellen auf ihm sehr fest haften, und andererseits, daß er einen hydrophilen Bilduntergrund darstellt und seine abstoßende Wirkung gegenüber oleophilen Druckfarben unter den Anforderungen des Druckprozesses beibehält.

15 Während des Druckvorgangs wird im allgemeinen neben der Druckfarbe eine wäßrige Befeuchtungslösung auf die Plattenoberfläche aufgebracht.

Deren Aufgabe ist es, alle nicht vom hydrophoben Bild bedeckten Teile feucht zu halten, um somit zu gewährleisten, daß diese Nichtbildstellen während des Druckvorgangs hydrophobe Druckfarbe abstoßen. In herkömmlichen Systemen wird die Befeuchtungslösung auf die Platte durch eine oder mehrere Walzen bzw.

20 Rollen aufgebracht. Mindestens eine Druckfarbenwalze, die mit einer Druckfarbe auf Ölbasis bedeckt ist, kontaktiert die gesamte Oberfläche der Platte, färbt jedoch wegen der ölabweisenden Eigenschaften der Nichtbildstellen nur die hydrophoben Bildstellen ein.

Alternativ kann man auch die Befeuchtungslösung und mindestens einen Teil der Druckfarbe auf Ölbasis auf die Platte gleichzeitig mit einer Walze aufbringen.

25 Im einfachsten Fall wird als Befeuchtungslösung Wasser verwendet. Den hohen Anforderungen des Offsetdrucks genügt dies jedoch in vielen Fällen nicht und es kommt häufig zu Störungen im Sinne einer Farbannahme an Nichtbildstellen.

Seit langem sind Mittel wie Gummi arabicum, Glycerin und ähnliches zur Hydrophilierung bekannt, die gewöhnlich Zusätze von Phosphaten, Citraten oder entsprechende Säuren enthalten, welche als Puffer wirken

30 und den für den Offsetdruck besonders günstigen pH-Bereich von 4,5 und 6 einstellen. Das Naturprodukt Gummi arabicum schwankt in seiner Qualität und führt als Bestandteil in Befeuchtungslösungen zu einem übermäßigen Emulgieren der Druckfarbe, was eine ungleichmäßige Einfärbung der Druckplatte zur Folge hat.

Ersatzstoffe für Gummi arabicum sind in der Literatur bekannt. So ist in der DE-A-2625604 (entspr. US-A-4116896) eine Befeuchtungslösung beschrieben, die erstens mehrwertige Metallionen, zweitens mindestens etwa 97 Gew.% Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel aus mindestens einem einwertigen oder mehrwertigen Niedrig-Alkylalkohol oder Glykolether mit einem Molekulargewicht von etwa 170 oder weniger und mindestens etwa 75 Vol.% Wasser besteht, und drittens 0,001 bis 0,5 Gew.% einer ausgewählten aktiven Polymerkomponente enthält.

40 Nachteilig ist bei der Verwendung von Polymeren, daß ein Antrocknen zum Kleben oder zur Verschmutzung der Druckmaschine führt. In der DE-B-1121632 (entspr. US-A-3108535) wird ein wäßriges Feucht- und Reinigungsmittel für das Offsetdruckverfahren vorgeschlagen, das Polyvinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure oder Mischungen der Komponenten mit Glycerin, gegebenenfalls unter Zusatz von für Befeuchtungslösungen bekannten Substanzen, wie Ammoniumphosphat, Citrate, Carboxymethylcellulose u.a. enthält.

45 Der Nachteil solcher Lösungen besteht einerseits in einem unangenehmen Geruch, andererseits in einer teuren Herstellungsprozedur. In der EP-A-0091601 wird eine Befeuchtungslösung beschrieben, die statt des auch verwendeten Isopropanols wassermischbare oder -lösliche Polymere enthält, wobei vor allem Celluloseether, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole oder chemisch modifizierte Gummiprodukte eingesetzt werden. In der US-A-4186250 werden Mischungen von Polyacrylamiden mit Polycarbonsäuren oder deren Alkalimetallsalzen beschrieben. Bei solchen Lösungen bestehen die gleichen Mängel, wie sie bereits für die Polymeren beschrieben sind.

50 In der US-A-4374036 wird eine Befeuchtungslösung beschrieben, die Polyphosphate, wasserlösliche Polyethylenglykole, Carboxymethylcellulose, nichtionische oder anionische Tenside vom Typ Alkylorthophosphat und Alkylpolyphosphat sowie ein Polysiloxan enthalten.

55 Nachteilig ist die nicht ausreichende Hydrolysestabilität von Polyphosphaten, so daß hier im Neutralbereich gearbeitet werden muß, obwohl sich in der Praxis pH-Werte um 5 als besser erwiesen haben.

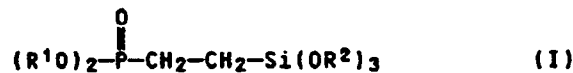
Auch Befeuchtungslösungen für den Offsetdruck, die Aminomethylenphosphonsäure und/oder deren Derivate enthalten, waren bereits vorgeschlagen worden.

Es stellt sich somit die Aufgabe, eine Befeuchtungslösung für den Offsetdruck zu entwickeln, die das Tönen während des Druckprozesses sowie durch eingeschleppte Kationen verursachte Störungen verhindert, korrosionshemmend wirkt, in pH-Bereichen verwendbar ist, die für den Druckvorgang optimal sind, die unkompliziert herzustellen und kostengünstig zusammengesetzt ist.

5 Diese Aufgabe wird durch eine Befeuchtungslösung gelöst, die [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]-phosphonsäure oder deren Derivate, wie z.B. deren Salze oder Kondensate enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wäßrige Befeuchtungslösung für den Offsetdruckprozeß, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Lösung ein Hydrolysat einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)

10



15 worin R¹ und R² untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, oder Kondensate dieses Hydrolysates enthält.

Bevorzugt sind solche Befeuchtungslösungen die ein Hydrolysat einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten, worin R¹ und R² für Wasserstoff stehen.

20 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können auch zumindest teilweise in Form ihrer Salze vorliegen, zusätzlich ein Puffersystem, ein Biocid, einen Korrosionsinhibitor, Glykol und/oder Alkohol enthalten.

Die Befeuchtungslösung kann in Form eines Konzentrats vorliegen, wobei im Konzentrat 0,01 bis 100 g/l der Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten sein kann.

25 Der pH-Wert der Befeuchtungslösung liegt zweckmäßigerweise im Bereich zwischen 3,0 und 7,0, vorzugsweise zwischen 4,0 und 5,5.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Befeuchtungslösung erneuert sich während des Offsetdruckprozesses die Hydrophilierung der Nichtbildstellen der Druckplatte, wodurch bis zum Ende des Druckvorganges ein Tönen verhindert wird. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Befeuchtungslösung ist, daß Störungen durch hartes Wasser oder eingeschleppte Kationen verhindert werden. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Befeuchtungslösung besteht darin, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I), insbesondere die [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure und deren Salze leicht aus preiswerten Rohstoffen zugänglich und in gleichbleibender Qualität herstellbar sind und auch in höheren Konzentrationen verwendet werden können.

30 Silane der allgemeinen Formel (I), wie z.B. [2-(Trialkoxysilyl)ethyl]phosphonsäuredimethylester oder [2-(Trialkoxysilyl)ethyl]phosphonsäurediethylester wie z.B. der [2-(Trimethoxysilyl)ethyl]phosphonsäuredimethylester bzw. -diethylester können auf übliche Weise, z.B. wie in US-PS 3780127 bzw. US-PS 3816550 beschrieben, in konz. Salzsäure hydrolysiert werden. Nach Entfernen überschüssiger Salzsäure kann das so erhaltene Produkt mit Wasser verdünnt werden. In gewissem Umfang können bei der Hydrolyse auch Kondensate entstehen. Sowohl Hydrolysate als auch Kondensate als auch Gemische von Hydrolysaten und Kondensaten der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind erfindungsgemäß für die Befeuchtungslösung verwendbar, solange gewährleistet ist, daß die Hydrolysate bzw. deren Kondensate in wäßriger oder alkoholisch/wäßriger Lösung vollständig gelöst bzw. homogen verteilt sind.

Als Salze der Hydrolysate kommen deren Alkali- und Erdalkalisalze, insbesondere deren Na⁺-, K⁺- und NH₄⁺-Salze in Frage.

45 Die Hydrolysate und/oder deren Kondensate bzw. deren Salze sind in der erfindungsgemäßen Befeuchtungslösung im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Befeuchtungslösung enthalten.

Der pH-Wert der Befeuchtungslösung wird zweckmäßigerweise auf einen pH-Wert zwischen 3 und 7, vorzugsweise zwischen 4 und 5,5 eingestellt.

50 Zur Erzielung besonderer Effekte kann es auch vorteilhaft sein, der Befeuchtungslösung in bekannter Weise weitere Stoffe, wie z.B. ein Puffersystem, Biocide, Netzmittel, Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Verdickungsmittel, Alkohole und/oder Glykole zuzufügen.

Die erfindungsgemäße Befeuchtungslösung kann auch in Form eines Konzentrats, das bis zu 100 g/l an Hydrolysat einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), dessen Kondensat oder Salze, sowie gegebenenfalls die oben angeführten Zusatzstoffe enthält, aufbewahrt werden.

55 Mit der erfindungsgemäßen Befeuchtungslösung ist es möglich, die Hydrophilie und damit die wasserführenden Eigenschaften der Nichtbildbereiche während des Druckvorgangs aufrecht zu erhalten, ohne daß klebrige Ablagerungen und dadurch hervorgerufene Störungen wie beispielsweise bei Verwendung

hochmolekularer Verbindungen auftreten.

Der weiteren Verdeutlichung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele.

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

5

Prüfung der Wirksamkeit der Befeuchtungslösung :

10

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumplatte wird in die zu prüfende Befeuchtungslösung getaucht und anschließend getrocknet. Dann wird die gesamte Platte in einem Probedruckgerät mit Offsetfarbe bedruckt. Nachdem die Farbe etwas eingetrocknet ist, wird die Platte abermals in die Befeuchtungslösung gelegt und die Zeit bestimmt, in der sich die Druckfarbe wieder von der Platte ablöst. Je schneller dies geschieht, desto besser wirkt das Befeuchtungsmittel.

Beispiel 1

15

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumplatte wurde in eine wäßrige Lösung getaucht, deren pH-Wert mittels Na_3PO_4 auf einen Wert von 5,0 eingestellt wurde und die 0,5% [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure enthielt. Zur Prüfung der Wirksamkeit wurde anschließend wie oben beschrieben verfahren. Die Farbe löste sich in der Befeuchtungslösung sehr rasch von der Platte.

20

Vergleichsbeispiel 1

25

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumplatte wurde ohne weitere Behandlung mit Offsetfarbe bedruckt. Nachdem die Farbe leicht eingetrocknet war, wurde die Platte in destilliertes Wasser gelegt. Die Farbe löste sich auch nach mehreren Stunden nicht ab.

Beispiel 2

30

Eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumplatte wurde in eine Lösung getaucht, die 0,5% Glycerin und 0,5% [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure enthielt. Nach der oben geschilderten Weiterverarbeitung zeigte sich, daß sich die Farbe sehr rasch wieder ablöst. Beim Druckversuch auf einer handelsüblichen Offsetdruckmaschine erhält man entsprechend vorteilhafte Ergebnisse, d.h. schnellerer Freilauf der Platte beim Anlaufen der Druckmaschine und deutlich verringerte Makulatur.

35

Vergleichsbeispiel 2

40

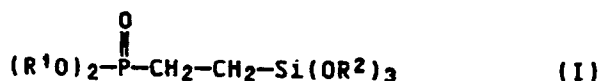
Der im Beispiel 2 beschriebene Versuch wurde wiederholt mit der Änderung, daß der Lösung diesmal keine [2-(Trihydroxysilyl)ethyl]phosphonsäure zugesetzt wurde. Die Farbe löste sich erst nach mehreren Stunden von der Platte.

Patentansprüche

45

1. Wäßrige Befeuchtungslösung für den Offsetdruckprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Hydrolysat einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)

50



worin R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, oder Kondensate dieses Hydrolysates enthält.

55

2. Befeuchtungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Hydrolysat einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, worin R^1 und R^2 für Wasserstoff stehen.

3. Befeuchtungslösung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zumindest teilweise in Form ihrer Salze vorliegen.

4. Befeuchtungslösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Puffersystem enthält.

5. Befeuchtungslösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens einen Stoff aus der Gruppe Biocid, Korrosionsinhibitor, Glykol und Alkohol enthält.

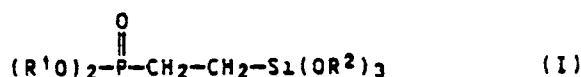
6. Befeuchtungslösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in Form eines Konzentrats vorliegt.

7. Befeuchtungslösung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Konzentrat 0,01 bis 100 g/l der Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 2 enthalten ist.

8. Befeuchtungslösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert zwischen 3,0 und 7,0, vorzugsweise zwischen 4,0 und 5,5 aufweist.

Claims

1. An aqueous damping solution for the offset printing process, wherein the solution contains a hydrolysis product of a compound of the formula (I)



where R¹ and R² are identical or different and are each hydrogen, alkyl of 1 to 9 carbon atoms or aryl of 6 to 12 carbon atoms, or a condensate of this hydrolysis product.

2. A damping solution as claimed in claim 1, which contains a hydrolysis product of a compound of the formula (I), where R¹ and R² are each hydrogen.

3. A damping solution as claimed in claim 1 or 2, wherein the compound of the formula (I) is partially or completely in the form of its salt.

4. A damping solution as claimed in any of the preceding claims, which additionally contains a buffer system.

5. A damping solution as claimed in any of the preceding claims, which additionally contains one or more substances from the group consisting of a biocide, a corrosion inhibitor, a glycol and an alcohol.

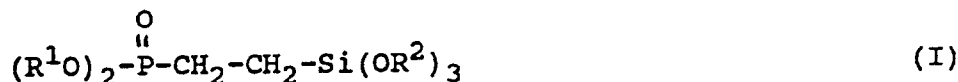
6. A damping solution as claimed in any of the preceding claims, which is in the form of a concentrate.

7. A damping solution as claimed in claim 6, wherein the concentrate contains from 0.01 to 100 g/l of a compound of the formula (I) as claimed in claim 2.

8. A damping solution as claimed in any of the preceding claims, which has a pH of from 3.0 to 7.0, preferably from 4.0 to 5.5.

Revendications

1. Solution aqueuse de mouillage pour les opérations d'impression en offset, caractérisée en ce qu'elle contient un hydrolysate d'un composé de formule générale I



dans laquelle R¹ et R², ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun l'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C9 ou un groupe aryle en C6-C12, ou des condensats de cet hydrolysate.

2. Solution de mouillage selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution contient un hydrolysate d'un composé de formule générale I dans laquelle R¹ et R² représentent l'hydrogène.

3. Solution de mouillage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les composés de formule générale I sont, en partie au moins, à l'état de sels.

4. Solution de mouillage selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un système tampon.

5. Solution de mouillage selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins une substance du groupe formé par les biocides, les inhibiteurs de corrosion, les glycols et

les alcools.

6. Solution de mouillage selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisée en ce qu'elle est à l'état de concentré.

5 7. Solution de mouillage selon la revendication 6, caractérisée en ce que le concentré contient 0,01 à 100 g/l du composé de formule générale I de la revendication 2.

8. Solution de mouillage selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisée en ce qu'elle présente un pH de 3,0 à 7,0, de préférence de 4,0 à 5,5.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55